

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-230276

(43)Date of publication of application : 14.10.1986

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 60-071138

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT>

(22)Date of filing : 05.04.1985

(72)Inventor : TOBISHIMA SHINICHI
OKADA TAKESHI

(54) ELECTROLYTE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To increase conductivity and improve charge-discharge performance of lithium electrode by adding furan or its derivative to a single solvent containing a specified aprotic solvent or its mixture solvent.

CONSTITUTION: Furan or its derivative is added to a single solvent containing aprotic solvent having at least one of radicals selected from the formula I or its mixture solvent. One or more solvents selected from, for example, propylene carbonate or ethylene carbonate is used as the aprotic solvent. The mixture solvent of one or ore solvents selected from ether such as tetrahydrofuran or 1,2-dimethoxyethane can be used. One more compounds selected from, for example, furan or 2-methyl furan are used as furan and its derivative.

要約 要旨 要約

⑫ 公開特許公報(A) 昭61-230276

⑪ Int.Cl.⁴
H 01 M 10/40識別記号 庁内整理番号
8424-5H

⑬ 公開 昭和61年(1986)10月14日

審査請求 有 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 リチウム二次電池用電解液

⑮ 特 願 昭60-71138

⑯ 出 願 昭60(1985)4月5日

⑰ 発 明 者 蔦 島 真 一 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話株式会社茨城電気通信研究所内

⑱ 発 明 者 岡 田 武 司 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話株式会社茨城電気通信研究所内

⑲ 出 願 人 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号

⑳ 代 理 人 弁理士 中 本 宏 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

リチウム二次電池用電解液

2. 特許請求の範囲

1. リチウム塩を有機溶媒に溶解させたリチウム二次電池用電解液において、該有機溶媒が、 $>S=O$ 基、 $>P=O$ 基及び $>C=O$ 基よりなる群から選択した基を少なくとも1個有する非プロトン性溶媒を含む単独あるいは混合溶媒にフラン又はその誘導体を添加した溶媒である事を特徴とするリチウム二次電池用電解液。
2. 該フラン又はその誘導体の添加量が、リチウム1mM時に対して $10^{-6} \sim 10^{-2}$ モル、又は有機溶媒に対して $10^{-2} \sim 10$ 容量多である特許請求の範囲第1項記載のリチウム二次電池用電解液。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はリチウム二次電池に用いる電解液に

関する。

〔従来の技術〕

従来、リチウムを負極活物質として用いる電池は小型・高エネルギー密度を有する電池として研究されている。しかし、充放電が可能なりチウム二次電池実現のためには解決すべき多くの問題点がある。この問題点の1つとして、非水溶媒中におけるリチウムの充放電効率の低い事が挙げられる。

リチウム一次電池に用いられる電解液溶媒の多くはプロピレンカーボネートやアークチロラクトンのとき分極性二重結合を有する非プロトン性溶媒である。これらの溶媒が多用される理由は、高誘電率であるため、溶質のイオン解離度が高く導電性が高い事による。しかし、これらの溶媒中でリチウムの充放電効率は二次電池に適用するためには不十分であり、充放電効率の改善が望まれている。

一方、リチウムの充放電効率の高い溶媒として2-メチルテトラヒドロフランが提案されているが〔ジャーナル オブ ジ エレクトロケミカル ソサイエティ(J.

Electrochem. Soc.), 第127巻、第1461頁(1980年)], リチウムの充放電効率の向上には、2-メチルテトラヒドロフランに少量含まれる(0.2~0.4容量%) 2-メチルフランがリチウム上に Li^+ イオン伝導性の保護膜を形成する事が有効に作用する可能性が示唆されている[ジャーナル オブ ジ エレクトロケミカル ソサイエティ、第131巻、第2197頁(1984年)]。

[発明が解決しようとする問題点]

しかし、2-メチルテトラヒドロフランを溶媒に用いた電解液はプロピレンカーボネートや γ -ブチロラクトンを溶媒に用いた電解液に比較して導電率が $1/3 \sim 1/5$ と低く、リチウム電池に適用した場合、電池の取得可能な電流値が低いという欠点を有する。

この様な状況の中で、更に特性が優れたリチウム二次電池用電解液が求められている。

本発明は、このような現状にかんがみてなされたものであり、その目的は導電率が高く、か

つリチウム極の充放電特性の優れたリチウム二次電池用電解液を提供する事にある。

[問題点を解決するための手段]

本発明を概説すれば本発明はリチウム二次電池用電解液に関する発明であつて、リチウム塩を有機溶媒に溶解させたリチウム二次電池用電解液において、該有機溶媒が、 $>S=O$ 基、 $>P=O$ 基及び $>C=O$ 基よりなる群から選択した基を少なくとも1個有する非プロトン性溶媒を含む単独あるいは混合溶媒にフラン又はその誘導体を添加した溶媒である事の特徴とする。

$>S=O$ 基、 $>P=O$ 基及び $>C=O$ 基よりなる群から選択した基を少なくとも1個有する溶媒を用いた電解液はリチウムの充放電効率が低く、そのままではリチウム二次電池に適用する事ができない。この原因は、リチウムによる溶媒の還元反応によりリチウムが電気化学的に不活性化(放電が不可能)する事によると指摘されている[ジャーナル オブ パワー ソーセス(J. Power Sources) 第6巻、第357

頁(1981年)]。したがつて、分極性二重結合を有する溶媒を用いた電解液中におけるリチウムの充放電効率を改善するためには、リチウム極と電解液界面の状態を変化させ、溶媒/リチウム間の反応を抑制する事が効果的であると推定される。フラン又はその誘導体を添加すると、後述の実施例に示す様にリチウムの充放電効率は向上する。この理由は必ずしも明確ではないが、フラン又はその誘導体がリチウム極上に吸着され溶媒とリチウムの反応を抑制する、あるいは、フラン又はその誘導体がリチウムと反応し、リチウム極上に Li^+ イオン伝導性の保護膜を形成し溶媒とリチウムの反応を抑制する事等が推定される。

本発明における分極性二重結合を有する非プロトン性溶媒は基本的に限定されるものではないが、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -オクタノイツクラクトン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-メチ

ルスルホラン、ヘキサメチルりん酸トリアミドから選択された1種以上の溶媒を用いる事ができる。これらの溶媒に更に、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,2-ジエトキシエタン、1,3-ジオキソラン、1,4-ジメチルオキソラン等のエーテルの中から選択された1種以上の溶媒を混合した系も用いる事ができる。

添加するフラン又はその誘導体としては、例えば、フラン、2-メチルフラン、3-メチルフラン、2,5-ジメチルフラン等の中から選択された1種以上の化合物を用いる事ができる。

更に、溶質であるリチウム塩は、従来この種の電解液に用いられるものであれば、いかなるものでもよい。例えば $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAlCl_4$ 、 CF_3SO_3Li 、 CF_3CO_2Li から選択された1種以上の様な、一般に非水電解液の溶質として用いられるリチウム塩を有効に使用する事ができる。

[実施例]

以下本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。
実施例 1

対極として Li 円板 (大きさ 1 cm^2 、厚さ 0.25 mm) を、作用極として Pt 円板 (大きさ 1 cm^2 、厚さ 0.05 mm) を、参照極として Li を用いた電池を作製し、Li の充放電サイクル試験を行った。電解液には 1 M LiClO_4 -プロピレンカーボネート (以下、PC と略記する) に、2-メチルフラン (以下、MeF と略記する) を 0.1 容量%、0.1 容量%、1.0 容量%、5.0 容量%、10 容量% 漸次添加したものをを用いた。

測定は、まず、上記電解液中で、 0.5 mA/cm^2 で 80 分間 Li を放電し、Pt 極上に Li とし析出させ (析出 Li 量は 0.67 mA時/cm^2) た後、析出した Li の一部 (0.17 mA時/cm^2) を 0.5 mA/cm^2 で Li^+ イオンとして放電し、再び更に 0.17 mA時/cm^2 の容量で Pt 極上に充電するサイクル試験を繰返した。1 サイクル当りの平均充放電効率 (E_a) は Li-Pt 極の電位変化よ

り求め、見掛け上、100% の効率を示すサイクル数を n 回繰返すと、式 (1) により、 E_a は求められる。

$$E_a = \left(\frac{0.6 - \frac{2.4 - 0.6}{n}}{0.6} \right) \times 100 \text{ (例) 式(1)}$$

第 1 図に、上記電解液中でのリチウムの充放電効率、 E_a (%)、縦軸) と MeF 添加量 (横軸) の関係をグラフで示す。第 1 図の横軸には、同時に最初に電析させたリチウム (0.67 mA時) に対する MeF 添加量も示してある。

第 1 図に破線で示した E_a 値は、MeF 無添加の 1 M LiClO_4 -PC 中での E_a である。MeF 添加により無添加の場合に比して E_a は向上し、MeF 添加量が $10^{-1} \sim 1.0$ 容量% [リチウム初期量 (mA時) に対する MeF 添加量 (モル) は $2.2 \times 10^{-5} \sim 2.2 \times 10^{-3}$] の範囲で特に良好な特性を示し、この範囲が特に好ましい添加量と推定される。第 1 図から、MeF 添加は PC 中でのリチウムの充放電効率の向上に効果的であ

る事が判る。

実施例 2

電解液を電池に適用する場合、リチウムの充放電効率が高いのみならず、リチウムの析出形態の平滑性が良好な事が望ましい。

第 2 図に 1 M LiClO_4 -PC に MeF を 1 容量% 添加した場合におけるリチウムの析出形態を、その粒子構造の走査型電子顕微鏡による写真で示す。電流値は 1 mA/cm^2 、容量は 1 mA時/cm^2 である。第 3 図には参考例として、MeF 無添加の同条件下の 1 M LiClO_4 -PC 中でのリチウムの析出形態を同様の写真で示す。

MeF 無添加の PC 中では、デンドライト (樹枝状結晶) 状のリチウムの析出が顕著である。これに対して MeF 添加の電解液中でのリチウムの析出形態は、平滑性がはるかに良好であり、MeF 添加がこの面でも、より有利である事が判る。

実施例 3

電解液として γ -ブチロラクトン (BL)、

γ -バレロラクトン (VL)、スルホラン (SL)、ジメチルスルホキシド (DMSO) に、 1 M LiClO_4 及び 1.0 容量% の MeF を添加したものを用いた以外は実施例 1 と同様にリチウムの充放電試験を行った。

参考例の MeF 無添加の電解液中での Li の充放電効率と共に、実施例 3 の結果を表 1 (A)~(D) に示す。MeF 添加により、Li の充放電効率は無添加の場合に比較して向上する事が判る。

実施例 4

電解液として、 1 M LiClO_4 と 1.0 容量% の MeF を PC と 1,2-ジメトキシエタン (DME) の 1 対 1 体積比混合溶媒に溶解させたものを用いた以外は実施例 1 と同様にしてリチウムの充放電試験を行った。結果を表 1 (E) に示す。MeF を添加した場合は、無添加 [表 1 (D)] に比較してリチウムの充放電効率は向上している事が判る。

実施例 5

電解液として、 1 M LiClO_4 -PC に 1.0 容量% のフラン又は 1.0 容量% の 2,5-ジメチルフ

表 1

試料番号	電 解 液	添 加 剤 ^{a)}	充放電効率 Ea (%)
A	1MLiC ₂ O ₄ - BL	MeF	85.0
B		なし	81.3
C	1MLiC ₂ O ₄ - VL	MeF	89.3
D		なし	86.9
E	1MLiC ₂ O ₄ - SL	MeF	91.4
F		なし	87.0
G	1MLiC ₂ O ₄ - DMSO	MeF	88.0
H		なし	86.1
I	1MLiC ₂ O ₄	MeF	90.6
J	-PC/DME (1/1)	なし	90.3
K	1MLiC ₂ O ₄ - PC	フラン	85.0
L		2,5-ジメチルフラン	85.7
M		なし	83.3
N	1MLiC ₂ O ₄	MeF	87.5
O	-PC/HMPA	なし	85.0

a) 1.0容量%

ランを添加したものを用いた以外は実施例1と同様にしてリチウムの充放電試験を行つた。結果を表1 (K) 及び (L) に示す。フランあるいは2,5-ジメチルフランを添加した場合は無添加表1 (K) に比較してリチウムの充放電効率は向上している事が判る。

実施例 6

電解液として1MLiC₂O₄-PCに1.0容量%のヘキサメチルりん酸トリアミド (HMPA) と1.0容量%のMeFを添加したものを用いた以外は実施例1と同様にしてリチウムの充放電試験を行つた。結果を表1 (O) に示す。MeFを添加した場合は、無添加の場合〔表1 (O) 〕に比較してリチウムの充放電効率は向上している事が判る。

〔 発 明 の 効 果 〕

以上の説明から明らかな様に、本発明によれば、リチウムの充放電特性が優れたリチウム二次電池用電解液を実現する事ができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の電解液におけるリチウムの充放電効率と2-メチルフラン添加量との関係を示すグラフ、第2図は本発明の電解液中におけるリチウムの析出形態を示すその粒子構造の走査型電子顕微鏡写真、第3図は従来の電解液中における同じくリチウムの粒子構造の同様な写真である。

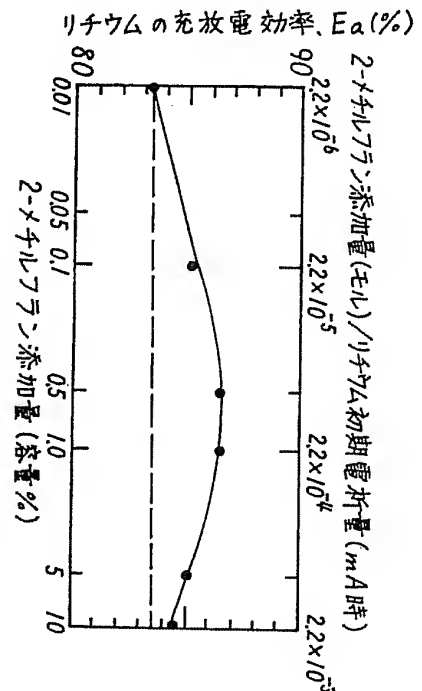
特許出願人 日本電信電話株式会社

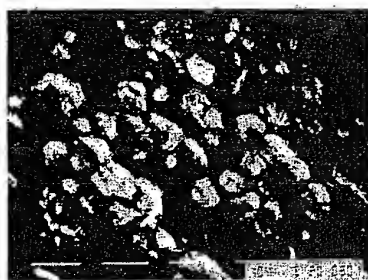
代 理 人 中 本 宏

同 井 上 昭

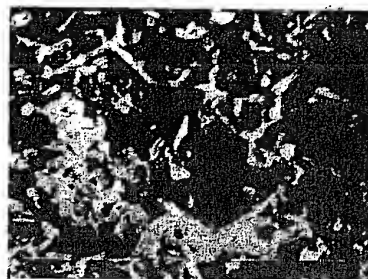
同 吉 嶺 桂

第 1 図





第 2 図 $\longrightarrow 10\mu m$



第 3 図 $\longrightarrow 10\mu m$